

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2003-517604
(P2003-517604A)

(43) 公表日 平成15年5月27日 (2003.5.27)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマート* (参考)

G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

C 2 G 0 4 6

B 2 G 0 6 0

N

27/04

27/04

Z

27/414

27/30

3 0 1 W

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-545835(P2001-545835)
(86) (22) 出願日 平成12年11月15日 (2000.11.15)
(85) 翻訳文提出日 平成14年6月17日 (2002.6.17)
(86) 国際出願番号 PCT/US 00/42186
(87) 国際公開番号 WO 01/044796
(87) 国際公開日 平成13年6月21日 (2001.6.21)
(31) 優先権主張番号 60/171,200
(32) 優先日 平成11年12月15日 (1999.12.15)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP

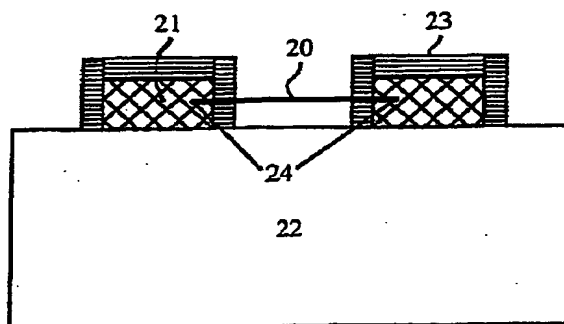
(71) 出願人 ザ ボード オブ トラストィーズ オブ
ザ レランド スタンフォード ジュニ
ア ユニバーシティ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94304-1850 パロ アルト ウェルチ
ロード 900 スウィート 350
(72) 発明者 ダイ、 ホンジェ
アメリカ合衆国 94086 カルフォルニア
州 サニーヴェイル ペスカデロ テラス
365
(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブデバイス

(57) 【要約】

本発明は、種々の適用において使用できる新規ナノチューブデバイスのアセンブリを提供する。特に、本発明のナノチューブデバイスは、新規属の用途の広い、化学的センサー及び生物学的センサーを提供する。該デバイスは、基板 (22) 上の2つの触媒アイランド (21) の間に配置されたナノチューブ (20) を含む。2つの金属電極 (23) は、架橋ナノチューブの二端 (24) を含む個々の触媒アイランドを完全に被覆するよう設けられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1個のナノチューブを含むナノチューブデバイスであって、前記ナノチューブの第1末端は第1伝導性エレメントに電氣的に接触しており、前記ナノチューブの第2末端は第2伝導性エレメントに電氣的に接触していることを特徴とするナノチューブデバイス。

【請求項2】 前記ナノチューブがカーボンナノチューブである請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項3】 前記ナノチューブがシングルウォールナノチューブである請求項2記載のナノチューブデバイス。

【請求項4】 前記ナノチューブがシリコンナノチューブである請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項5】 前記ナノチューブが半導体性である請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項6】 前記ナノチューブが金属性である請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項7】 前記ナノチューブが表面に配置されている請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項8】 前記表面が、シリコン、アルミナ、石英、シリカおよびチッ化シリコンから構成される群から選択された材料を含む基板の最表面である請求項7記載のナノチューブデバイス。

【請求項9】 前記基板が、天然酸化物層で被覆され、ドーブされたシリコンを含むことを特徴とする請求項8記載のナノチューブデバイス。

【請求項10】 前記伝導性エレメントの少なくとも1個が、金属電極で被覆された触媒アイランドを含み、かつ前記ナノチューブの前記末端の少なくともひとつが前記触媒アイランドに定着しており、前記金属電極によって被覆されていることを特徴とする請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項11】 前記触媒アイランドが、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、亜鉛およびその酸化物から構成される群から選択された材料を含む請求項10記載のナノチューブデバイス。

【請求項12】 前記触媒アイランドが、 Fe_2O_3 およびアルミナナノパーティクルを含む請求項10記載のナノチューブデバイス。

【請求項13】 前記触媒アイランドが、典型的には、大きさが3～5ミクロンの範囲にある請求項10記載のナノチューブデバイス。

【請求項14】 前記金属電極が、ニッケル-金の合金を含む請求項10記載のナノチューブデバイス。

【請求項15】 前記金属電極が、チタン-金の合金を含む請求項10記載のナノチューブデバイス。

【請求項16】 前記伝導性エレメントの少なくとも1個が、前記ナノチューブの前記末端の少なくともひとつを被覆する金属パッドを含む請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項17】 前記金属パッドが、チタン、金、アルミニウム、クロムおよび白金から構成される群から選択される材料を含む請求項16記載のナノチューブデバイス。

【請求項18】 さらに前記ナノチューブに付着した1個以上の検出剤を含む請求項1記載のナノチューブデバイス。

【請求項19】 a) 第1側面および第2側面を有するナノチューブフィルム；および

b) 前記ナノチューブフィルムの第1側面および第2側面上に配置された2個の金属電極、
を含むナノチューブ装置。

【請求項20】 前記ナノチューブフィルムが相互連結カーボンナノチューブを含む請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項21】 前記ナノチューブフィルムが相互連結シングルウォールナノチューブを含む請求項20記載のナノチューブ装置。

【請求項22】 前記ナノチューブフィルムが相互連結シリコンナノチューブを含む請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項23】 前記ナノチューブフィルムが半導体性ナノチューブを含む請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項24】 前記ナノチューブフィルムが金属性ナノチューブを含む請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項25】 前記ナノチューブフィルムが基板の最表面に配置されている請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項26】 前記基板が、シリコン、アルミナ、石英、シリカおよび窒化シリコンから構成される群から選択された材料を含む請求項25記載のナノチューブ装置。

【請求項27】 前記基板は、さらに、その最表面に触媒層を含む請求項26記載のナノチューブ装置。

【請求項28】 前記触媒層は、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、亜鉛およびその酸化物から構成される群から選択された材料を含む請求項27記載のナノチューブ装置。

【請求項29】 前記触媒層は、 Fe_2O_3 およびアルミナナノパーティクルを含む請求項27記載のナノチューブ装置。

【請求項30】 前記金属電極がニッケル-金の合金を含む請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項31】 前記金属電極が、チタン-金の合金を含む請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項32】 前記金属電極が、典型的には、約1~100ミクロン離れている請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項33】 さらに前記ナノチューブに付着した1個以上の検出剤を含む請求項19記載のナノチューブ装置。

【請求項34】 a) 少なくとも1個のカーボンナノチューブを含むナノチューブデバイスであって、前記ナノチューブの第1末端が第1伝導性エレメントと電氣的に接触しており、かつ前記ナノチューブの第2末端が第2伝導性エレメントと電氣的に接触していること、および

b) 前記ナノチューブ上に配置された1個以上の検出剤の被覆、を含む分子センサーであって、

前記検出剤が、前記検出剤被覆ナノチューブが特定の分子種に応答するように

選択されることを特徴とする分子センサー。

【請求項35】 前記1個以上の検出剤が、金属粒子、ポリマー、および生物種から構成される群から選択された1個以上の材料を含む請求項34記載の分子センサー。

【請求項36】 前記群が、金、白金、ニッケル、ロジウム、パラジウム、 TiO_2 、チオールおよび酵素を含む請求項35記載の分子センサー。

【請求項37】 前記ナノチューブが半導体性である請求項34記載の分子センサー。

【請求項38】 前記ナノチューブに対してゲート電圧を負荷する電圧源をさらに含む請求項37記載の分子センサーであって、前記ゲート電圧が、前記ゲート電圧でバイアスされた前記ナノチューブが特定の分子種に応答するように選択されることを特徴とする、分子センサー。

【請求項39】 前記ゲート電圧が、典型的には、 -20 から 20 ボルトの範囲にある請求項38記載の分子センサー。

【請求項40】 少なくとも1個のカーボンナノチューブを含むデバイスを製造する方法で、

- a) 基板の最表面にレジスト層を配置すること；
- b) 下層基板を露出させるホールで前記レジストをパターン化すること；
- c) 前記ホールに触媒材料を滴たすこと；
- d) 前記レジストの残りを除去し、それによって、触媒アイランドのアレイを前記基板上に配置すること；
- e) それぞれのカーボンナノチューブが前記触媒アイランドから放出されいくつかの前記ナノチューブが隣接触媒アイランドを架橋するように、高温で炭化水素ガスに前記触媒アイランドを暴露すること；
- f) 前記隣接触媒アイランドの2個を架橋している1個のナノチューブを除いて全てを破断すること；および
- g) 前記金属電極が前記2個の隣接触媒アイランドを完全に被覆し、かつさらに前記2個の隣接触媒アイランドに定着させた前記1個のナノチューブの第1および第2末端上に伸長するように、前記2個の隣接触媒アイランド上に金属電極

を配置すること、
の段階を含むことを特徴とする方法。

【請求項41】 前記基板が、シリコン、アルミナ、石英、シリカおよびチッ化シリコンから構成される群から選択された材料を含む請求項40記載の方法。

【請求項42】 前記触媒アイランドが、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、亜鉛およびその酸化物から構成される群から選択された材料を含む請求項40記載の方法。

【請求項43】 前記触媒アイランドは、 Fe_2O_3 およびアルミナナノパーティクルを含む請求項40記載の方法。

【請求項44】 前記触媒アイランドが、典型的には、大きさが3～5ミクロンの範囲にある請求項40記載の方法。

【請求項45】 前記触媒アイランドが、典型的には、約10ミクロン離れている請求項40記載の方法。

【請求項46】 前記金属電極が、ニッケル-金の合金を含む請求項40記載の方法。

【請求項47】 前記金属電極が、チタン-金の合金を含む請求項40記載の方法。

【請求項48】 前記炭化水素ガスがメタンを含有する請求項40記載の方法。

【請求項49】 前記高温が900℃より高いことを特徴とする請求項40記載の方法。

【請求項50】 前記ナノチューブがシングルウォールカーボンナノチューブである請求項40記載の方法。

【請求項51】 前記ナノチューブが、典型的には、直径が3ナノメートルまでである請求項40記載の方法。

【請求項52】 前記ナノチューブが、典型的には、長さが数十ミクロンである請求項40記載の方法。

【請求項53】 前記ナノチューブが半導体性である請求項40記載の方法

。

【請求項54】 ゲート電圧でバイアスされた前記ナノチューブが特定の分子種に応答するように、前記ナノチューブに対してゲート電圧を負荷することをさらに含む請求項40記載の方法。

【請求項55】 前記ゲート電圧が、典型的には、-20から20ボルトの範囲にある請求項55記載の方法。

【請求項56】 前記ナノチューブが金属性である請求項40記載の方法。

【請求項57】 検出剤被覆ナノチューブが特定の分子種に応答するように、前記ナノチューブを1個以上の検出剤で被覆することをさらに含む請求項40記載の方法。

【請求項58】 前記1個以上の検出剤が、金属粒子、ポリマー、および生物種から構成される群から選択された1個以上の材料を含む請求項57記載の方法。

【請求項59】 前記群が、金、白金、ニッケル、ロジウム、パラジウム、 TiO_2 、チオール、および酵素を含む請求項58記載の方法。

【請求項60】 カーボンナノチューブフィルムを含む装置を製造する方法で、

- a) 基板の最表面を触媒層で被覆すること；
 - b) 相互連結カーボンナノチューブを含むナノチューブフィルムが形成されるように、前記触媒被覆基板を高温で炭化水素ガスに暴露すること；および
 - c) 前記ナノチューブフィルムの第1側面および第2側面に2個の金属電極を配置すること、
- を含む方法。

【請求項61】 前記基板が、シリコン、アルミナ、石英、シリカおよびチタニウムから構成される群から選択された材料を含む請求項60記載の方法。

。

【請求項62】 前記触媒層が、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、亜鉛およびその酸化物から構成される群から選択された材料を含む請求項60記載の方法。

【請求項63】 前記触媒層が、 Fe_2O_3 およびアルミナナノパーティクルを含む請求項60記載の方法。

【請求項64】 前記金属電極が、ニッケル-金の合金を含む請求項60記載の方法。

【請求項65】 前記金属電極が、チタン-金の合金を含む請求項60記載の方法。

【請求項66】 前記金属電極が、典型的には、約1～100ミクロン離れている請求項60記載の方法。

【請求項67】 前記炭化水素ガスがメタンを含有する請求項60記載の方法。

【請求項68】 前記高温が900℃より高いことを特徴とする請求項60記載の方法。

【請求項69】 前記ナノチューブフィルムが相互連結シングルウォールカーボンナノチューブを含む請求項60記載の方法。

【請求項70】 前記ナノチューブフィルムが半導体性ナノチューブを含む請求項60記載の方法。

【請求項71】 前記ナノチューブフィルムが金属性ナノチューブを含む請求項60記載の方法。

【請求項72】 検出剤被覆ナノチューブが特定の分子種に応答するように、前記ナノチューブを1個以上の検出剤で被覆することをさらに含む請求項60記載の方法。

【請求項73】 前記1個以上の検出剤が、金属粒子、ポリマー、および生物種から構成される群から選択された1個以上の材料を含む請求項72記載の方法。

【請求項74】 前記群が、金、白金、ニッケル、ロジウム、パラジウム、 TiO_2 、チオール、および酵素を含む請求項73記載の方法。

【請求項75】 a) 格納装置内部に少なくとも1個のカーボンナノチューブを含む分子センサーを配置し、ここで、前記ナノチューブの第1末端は第1伝導性エレメントに電氣的に接触しており、またおよび前記ナノチューブの第2末

端は第2伝導性エレメントに電氣的に接触していること；

b) 前記第1および第2伝導性エレメントを電気測定回路に接続すること；および

c) 前記格納装置に分子種を導入し、一方、前記分子センサーの電氣的応答をモニタリングすること、を含む検出方法。

【請求項76】 前記分子種が気体を含む請求項75記載の検出方法。

【請求項77】 前記分子種が液体を含む請求項75記載の検出方法。

【請求項78】 前記ナノチューブが前記分子種に応答できるように、前記ナノチューブに1個以上の検出剤が配置されている請求項75記載の検出方法。

【請求項79】 前記ナノチューブが半導体性で、前記ナノチューブが前記分子種に応答するように、前記ゲート電圧でバイアスされている請求項75記載の検出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、1998年8月14日出願の同時係属特許出願09/133,948の分割／一部継続であり、前記出願は本文に参考として引用している。本出願は、1999年12月15日出願の仮（プロビジョナル）出願60/171,200に基づいており、本出願は、本文に参考として引用している。

【0002】

(連邦支援研究または開発についての陳述)

本発明は、一部、米国海軍研究局のグラント番号N00014-99-1-0495の支援を受けた。米国政府は本発明について一定の権利を保有している。

【0003】

(技術分野)

本発明は、全体としてナノチューブデバイスに関する。さらに詳細には、本発明は、新規なクラスのナノチューブ化学的センサー及び生物学的センサーに関する。

【0004】

(背景技術)

化学物質および生物種の検出は、多くの工業、農業、医療および環境プロセスで重要な役割を果たしている。たとえば、NO₂ガスの検出は、燃焼または自動車排出物による環境汚染の重要な対策手段を提供している。また、NH₃量も、工業、医療および生活環境で緊密にモニターする必要がある。さらに、種々の生体医療応用において生物種を検出する必要が増大している。

【0005】

先行技術の化学センサーは、通常、検出剤として半導体金属酸化物のような固体材料を用いる。検出は、検出材料上に外来性の化学種が吸着したことから生ずるセンサーの電気抵抗変化を検出することによって、達成される。しかし有意な感度を達成するためには、この種のセンサーは、化学反応性を増大させるために高温で稼動しなければならない。これら先行技術センサーの他の欠点としては、

リカバリー時間の長さ（たとえ不可逆性でないにしても）、再現性不良、および各センサーが検出可能な化学種の範囲が極めて限定されていることがあげられる。

【0006】

上記に鑑み、当該技術分野においては、種々の化学および生物種に対して有意かつ確実に応答するのみならず、さらに有益なことには調整可能な選択性を提供する検出デバイスが求められている。

【0007】

（本発明の目的および利点）

したがって、種々の適用において用いることができる新規かつ用途の広いナノチューブデバイスアセンブリを提供することが本発明の主な目的である。特に、これらのナノチューブデバイスは、新規なクラスの化学的センサー及び生物学的センサーを提供する。本発明のもうひとつの目的は、制御下にそれぞれ分離可能なナノチューブを成長させる方法を提供することがである。さらに、ナノチューブを機能性デバイスに加工しかつ集積する方法を提供することも本発明の目的である。さらに、ナノチューブの感度を種々の分子種に対して調整できるようにナノチューブを変更するための方法を提供することも本発明の目的である。

【0008】

本発明の主な利点は、本発明が広範囲の適用にそれぞれ適合させた新規なクラスの電気、機械および電気化学ナノチューブデバイスを提供することである。本発明のもうひとつの独自の特徴は、これらの新規ナノチューブデバイスは、それらの環境において化学物質または生物種に対して有意かつ確実な応答を示すこと、さらに重要であることは、調整可能な選択性を示すことである。

本発明のこれらおよび他の目的および利点は、下記の記載および付属図面を検討すれば、さらに明らかになるであろう。

【0009】

（発明の要約）

本発明は、基板および前記基板に配置された2個の触媒アイランドを含むデバイスを含む。各触媒アイランドは、高温で炭化水素ガスに暴露させるとナノチュ

ープを成長させることができる。少なくとも1個のナノチューブは、2個の対峙するアイランドの間に形成されるが、その際、その2個の末端を前記アイランドに定着させている。金属電極をその後配置して、触媒アイランドおよび架橋ナノチューブの2個の末端を完全に被覆し、ナノチューブの電氣的応答を測定するための手段を提供する。

【0010】

基板は、通常、天然酸化物層を有する、ドーブされたシリコンで形成されている。触媒は、 Fe_2O_3 およびアルミナナノパーティクルを含む。触媒アイランドの大きさは通常約3～5ミクロンである。ナノチューブは、一般的に、半導体または金属でもよい、シングルウォールカーボンナノチューブである。金属電極は、典型的には、ニッケル—金またはチタン—金の合金を含む。

【0011】

このように製造されたナノチューブは、特定分子種に対する感度を付与する金属粒子、ポリマーおよび生物種のような1個以上の検出剤で被覆または装飾することによって、さらに変更することができる。

【0012】

化学種に対するナノチューブの選択性は、たとえばナノチューブにゲート電圧を負荷することによって、物理的に調整することもできる。ゲート電圧は、ナノチューブのフェルミエネルギーレベルを効果的にシフトさせ、外来性化学種を吸着すると、ナノチューブの電気伝導度に変化を生じさせる。

【0013】

本発明はまた、1層の触媒材料で被覆された基板を含むデバイスを含む。前記触媒は、高温で炭化水素ガスに暴露させるとナノチューブの成長を可能とし、前記基板に配置された相互連結ナノチューブのフィルムを生じさせる。その際、前記フィルムの2個の対峙する側面に2個の金属電極を配置するが、金属を全く含まない間隙によって分離させておく。このようなナノチューブフィルムデバイスは、大規模かつ低コストで容易に製造できる。

【0014】

上記ナノチューブフィルムデバイスにおける基板は、典型的には、石英から製

造される。前記触媒は、 Fe_2O_3 およびアルミナ微粒子を含む。前記ナノチューブは、一般的に、半導体性であるか金属性であるシングルウォールカーボンナノチューブである。前記金属電極は、典型的には、ニッケル-金またはチタン-金の合金を含む。

【0015】

前記ナノチューブフィルムは、その環境中における特定種に対する感度を付与するように、1個以上の検出剤でそれを被覆または装飾することによって、さらに変更することができる。前記検出剤には、金属粒子、ポリマー、および生物種が含まれる。

【0016】

本発明のナノチューブデバイスは、広範囲の分子種に対して高感度、確実な応答および調整可能な選択性を示す。それらは、気体および液体環境において稼動する。

【0017】

本発明の新規な特徴は、下記の図面および詳細な説明から最も良く理解されるであろう。

【0018】

(発明の詳細な説明)

図1A～1Cは、本発明の第1態様による、触媒アイランドでパターン化したシリコン基板上にそれぞれ明確なナノチューブを合成する方法を示している。前記方法の主な操作は、当該技術において本発明者らが報告しており(Nature 395、878 (1998))、本文で参考として引用している。第一に、1層のレジスト10を、図1Aに示したように、基板11の最表面に配置しパターン化する。基板11は、1層の天然酸化物を有する、ドーパされたシリコンで製造されている。レジスト10上のパターン化は、典型的には、電子ビームリソグラフィによって実施され、下層基板11を露出させるホール12を形成する。前記ホール12は、通常、大きさが5ミクロンであり、10ミクロンずつ離して配置される。次に、数滴の触媒材料を前記基板11表面に配置し、ホール12を満たす。前記触媒調製には、メタノール15ml中においてアルミナナノパーテ

イクル15mg、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を0.05mmol、および $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ を0.015mmolを混合することを含む。前記溶媒（すなわちメタノール）が乾燥した後、残りのレジストを持ち上げはらずと、図1Bに示すように、基板11上に単離触媒アイランドアレイ13が出てくる。触媒をパターン化した基板を、その後、メタン流に暴露させつつ900℃以上になるまで、チューブ炉で加熱する。加熱により、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を Fe_2O_3 に分解する。前記 Fe_2O_3 /ナノパーティクル混合物は、高温でメタンガスに暴露させるとカーボンナノチューブの成長を触媒できる。このように成長したカーボンナノチューブは、ほとんど構造欠陥のない、それぞれ明確で、シングルウォールを有するナノチューブが主である。図1Cは、基板11上における触媒アイランド13から発するこれらのナノチューブ14を示している。それらは、実質的に直線状で、典型的には長さが10ミクロン以上までかつ直径が1-3ナノメートルの範囲まで伸長する。さらに、多くのナノチューブは、隣接アイランドを架橋している。上記記載の合成プロセスにおいて1個の触媒アイランドから成長しているチューブが別のアイランド上に当たりそれと相互作用する際、ナノチューブリッジが形成される。

【0019】

一般に、前記基板は、シリコン、アルミナ、石英、シリカおよびチッ化シリコンで構成される群から選択された材料から製造することができる。前記触媒アイランドは、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、亜鉛およびその酸化物を含む群から選択された材料を含む。前記ナノチューブは、半導体性でも金属性でもよい。

【0020】

カーボンの他、他の材料（例 シリコン）で製造されたナノチューブは、上記に記載したものと類似の合成プロセスに従うことによって、成長させることができる。当業者であれば、対応する合成方法を実施できるであろう。

【0021】

このように製造されたナノチューブチップは、種々の電子的デバイスおよび機械的デバイスに組み込むことができる。シングルナノチューブを含むデバイスも

容易に製造できる。AFM（原子力顕微鏡）チップを用いて、2個の触媒アイランドを架橋しているナノチューブを機械的にまたは電氣的に切断して、シングルチューブを残す。その後電子ビームリソグラフィを用いて、ナノチューブで架橋された2個の触媒アイランド上に金属電極を配置する。前記電極は、典型的には、ニッケル-金またはチタン-金の合金で製造される。例えば、ニッケル20ナノメータ、その上に金60ナノメータでもよい。これらの電極は、前記ナノチューブと可視できる電子回路との電氣的接続を付与する。図2は、基板22上で2個の触媒アイランド21の間に配置されたシングルナノチューブ20を含むナノチューブデバイスの例示的態様を示している。2個の金属電極23が形成され、架橋ナノチューブ20の2個の末端24を含めそれぞれの触媒アイランド21を完全被覆している。

【0022】

図3A～3Bは、本発明の第2態様による、触媒層で当初被覆されている基板上にナノチューブフィルムを合成する方法を示している。まず、石英基板30を、図3Aに示したように、スピコートイングによって触媒層31で被覆する。前記触媒は、典型的には、メタノール15ml中にアルミナナノパーティクル15mg、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.05mmol、および $\text{MoO}_3(\text{cac})_2$ 0.015mmolを混合することによって調製される。前記触媒被覆基板をその後900℃以上になるまでメタン流中で加熱し、図3Bに示すような、基板上に相互連結シングルウォールカーボンナノチューブ32のフィルムを得る。それぞれが20ナノメータのチタンとその後60ナノメータの金を含む、2個の金属電極33を、その後、シャドウマスクを介してナノチューブフィルム上に蒸発させ、前記2個の電極33の間に金属を含まない間隙が形成されるようにする。このようなナノチューブフィルムデバイスは、低コスト、大規模に容易に製造できる。

【0023】

図3A～3Bにおける基板は、典型的には、シリコン、アルミナ、石英、シリカおよびチッ化シリコンから構成される群から選択された材料から製造される。触媒アイランドは、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、亜鉛お

よびその酸化物を含む群から選択された材料を含む。ナノチューブは、半導体性でも金属性でもよい。電極は、典型的には、ニッケル-金またはチタン-金から製造される。

【0024】

上記のナノチューブデバイスは、特定用途に適合させるため、物理的にまたは化学的にさらに修飾できる。半導体または金属性カーボンナノチューブは、ある種の化学的ガスに暴露させると、ナノチューブ上へ前記ガス粒子が吸着した結果、電気伝導度の固有変化を示す。さらに重要なこととして、1個以上の検出剤を前記ナノチューブに配置することによって、広範囲の化学および生物種に対する感度を得ることができる。前記ナノチューブの化学種に対する選択性は、ゲート電圧を前記ナノチューブに負荷することによって調整することもできる。前記ゲート電圧は、ナノチューブのフェルミエネルギーレベルを効果的にシフトさせ、ナノチューブを特定種に対してより応答性とすることができる。下記に述べる態様は、本発明の新規ナノチューブデバイスの機能性および用途広範性を示す。

【0025】

図4は、半導体シングルウォールカーボンナノチューブを備えたデバイスの種々の量の NO_2 および NH_3 に対する電気応答を示している。前記ガス検出は、デバイスをガラスフラスコの中に取り囲むことによって、実施される。前記フラスコには、前記デバイスと外側の電気測定回路を電氣的に結合する電気プリント配線板が設置されている。フラスコはまた、ガスフローを可能とする。キャリアーガス（例 Ar または空気）を NO_2 または NH_3 で希釈したものを前記フラスコ中に流し、一方、ナノチューブの電気応答を記録する。前記デバイスは、 NO_2 および NH_3 のそれぞれの到着に対して迅速かつ有意な応答を示す。さらに、各ガス検出測定の後、前記ナノチューブの電氣的特性が、数時間にわたる純粋なキャリアーガスフロー中で完全に復旧できる。

【0026】

図5は、チオール蒸気に対する金装飾シングルナノチューブの電氣的応答を示している。金は、蒸発によってナノチューブ上に蒸着される。それはカーボンを湿らせないので、蒸発した金粒子は、ナノチューブ上に連続層を形成するという

よりはむしろ、ナノチューブを装飾する。チオールに対する観察されたこの反応は、この場合、金粒子の存在の結果生じる。というのは、カーボンナノチューブ単独ではチオールに反応しないからである。チオール層を金装飾ナノチューブに付着させることによって多くの生物分子がそれ自体をチオールに結合させる傾向があることを考慮すれば、この複合系は用途の多い生物学的センサーでありうる。

【0027】

図6は、成長したナノチューブフィルム（マット）デバイスおよびPMMA（ポリメチルメタクリレート）被覆ナノチューブフィルム（マット）デバイスの NO_2 ガスに対する電氣的応答を示している。後者におけるPMMAコーティングは、典型的には、約100ナノメートル厚であり、その存在は、 NO_2 に対するナノチューブデバイスの感度および応答時間を有意に改善する。

【0028】

図7Aは、チオール蒸気に対する金装飾ナノチューブフィルムデバイスの電氣的応答を示し、図7Bは、チオール被覆金装飾ナノチューブフィルムデバイスを用いたアビジン（プロテインの一種）の検出を示している。この場合、金粒子は、最初にナノチューブフィルム上に蒸発し、その後、カルボキシル官能基を有するチオール単層を金粒子に付着させる。チオール存在は、ナノチューブデバイスの電気伝導度を変える。アビジンに暴露させると、チオール分子のカルボキシル基はカルボジイミドの化学的性質によってアビジン分子に結合される傾向があり、その結果、ナノチューブフィルムデバイスの電気伝導度をさらに変化させる。なお、この場合、ナノチューブデバイスは液体環境で稼動する。

【0029】

図8は、プラチナ修飾ナノチューブフィルムデバイスを用いた H_2 検出を示している。プラチナ粒子は、ナノチューブフィルム上に蒸着しそれを装飾する。前記デバイスを H_2 分子に反応できるようにしているのは、それらの存在である。

【0030】

さらに、ナノチューブまたはナノチューブフィルムに酵素を付着させることによって、対応する酵素被覆ナノチューブデバイスは、グルコースおよび他の生物

種に暴露するとその電気伝導度に変化を示す。これは、医療において重要な意味を有している。CO検出もまた、修飾ナノチューブデバイスを用いることによって達成されている。

【0031】

上記の検出剤に加えて、他の金属粒子（例 ニッケル、ロジウム、白金、TiO₂）、ポリマー、および生物種を検出剤として用いて、化学物質および生物種に対するナノチューブ感度を変更できる。

【0032】

本発明のナノチューブデバイスの化学的センサーおよび生物センサーとしての能力が単に上記の例示態様に限定されないことは明白である。さらに、本発明のナノチューブデバイスは、電気化学、電気機械および他の機能性デバイスとしても利用できる。

【0033】

また、本発明の上記態様は例示目的のためであって、本発明の範囲を全く限定しないことは、当業者に明白であろう。多くの変更および改良が、本発明の範囲を超えない限り上記の態様に可能である。したがって、本発明の範囲は、実施例によってではなく、付属の請求の範囲およびそれらの法的均等物によって決定すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1A】

本発明の一態様による、基板上にそれぞれ明確なナノチューブを合成する方法を示している。

【図1B】

本発明の一態様による、基板上にそれぞれ明確なナノチューブを合成する方法を示している。

【図1C】

本発明の一態様による、基板上にそれぞれ明確なナノチューブを合成する方法を示している。

【図2】

本発明によるシングルナノチューブを含むナノチューブデバイスの例示態様を図示している。

【図3A】

本発明の別の態様による、ナノチューブフィルムデバイスを製造する方法を示している。

【図3B】

本発明の別の態様による、ナノチューブフィルムデバイスを製造する方法を示している。

【図4】

それぞれ NO_2 および NH_3 に対するシングルナノチューブデバイスの電気応答を示している。

【図5】

チオール蒸気に対する金修飾シングルナノチューブの電気的応答を示している。

【図6】

NO_2 ガスに対する成長したナノチューブフィルムデバイスおよびPMMA被覆ナノチューブフィルムの電気的応答を示している。

【図7A】

チオール蒸気に対する金装飾ナノチューブフィルムデバイスの電気的応答、およびチオール被覆金装飾ナノチューブフィルムデバイスを用いたアビジンの検出を示している。

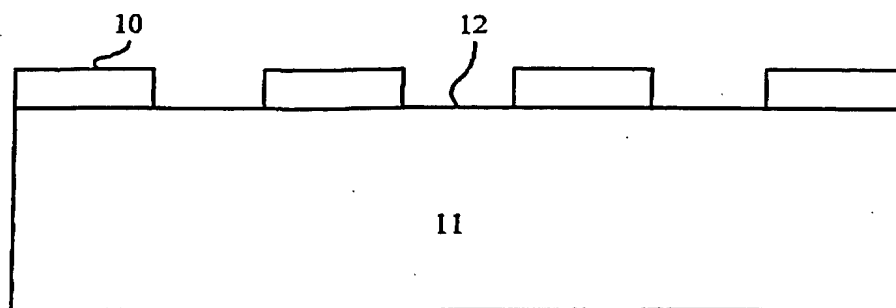
【図7B】

チオール蒸気に対する金装飾ナノチューブフィルムデバイスの電気的応答、およびチオール被覆金装飾ナノチューブフィルムデバイスを用いたアビジンの検出を示している。

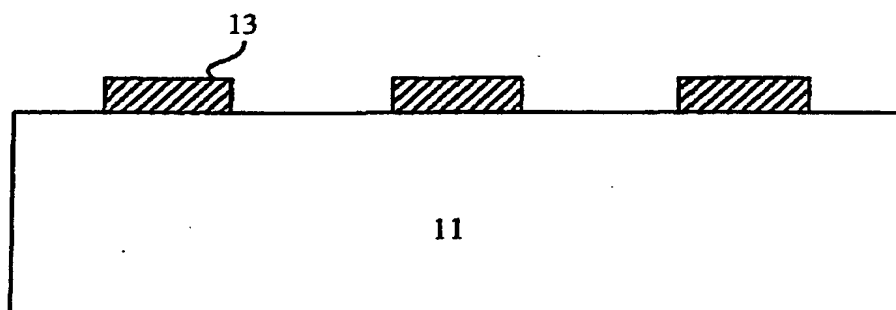
【図8】

プラチナ修飾ナノチューブフィルムデバイスを用いた H_2 検出を示している。

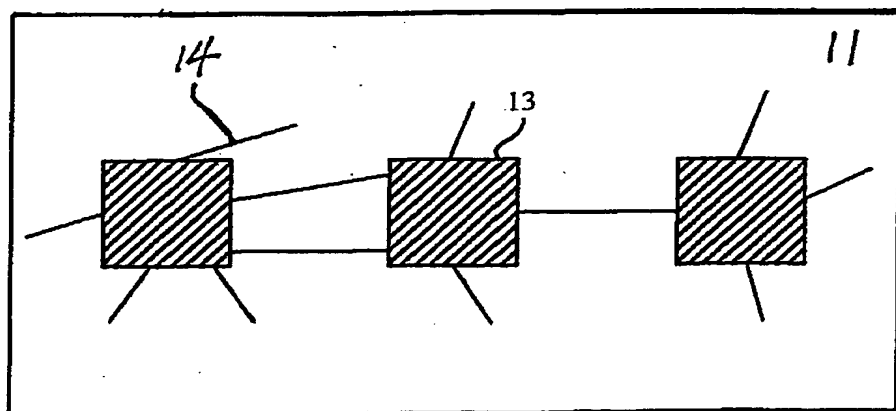
【図1A】

*Fig. 1A*

【図1B】

*Fig. 1B*

【図1C】

*Fig. 1C*

【図2】

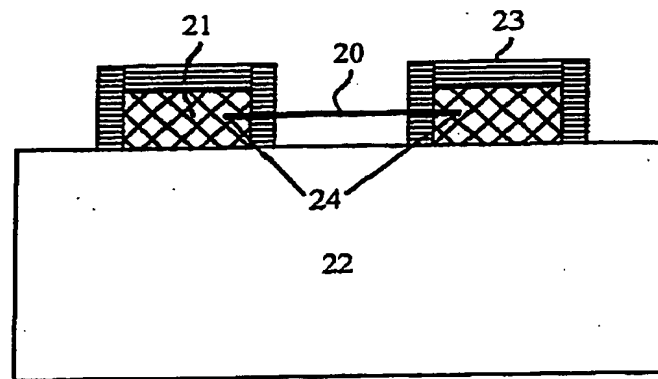


Fig. 2

【図3A】

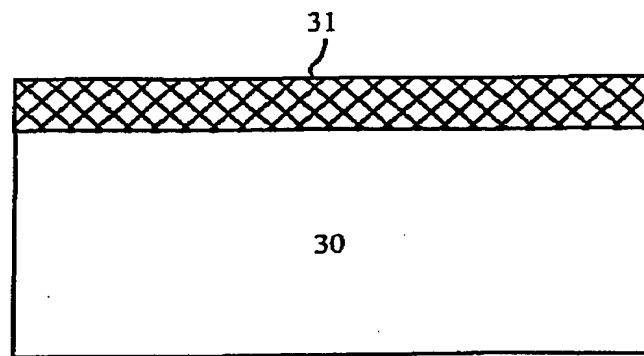
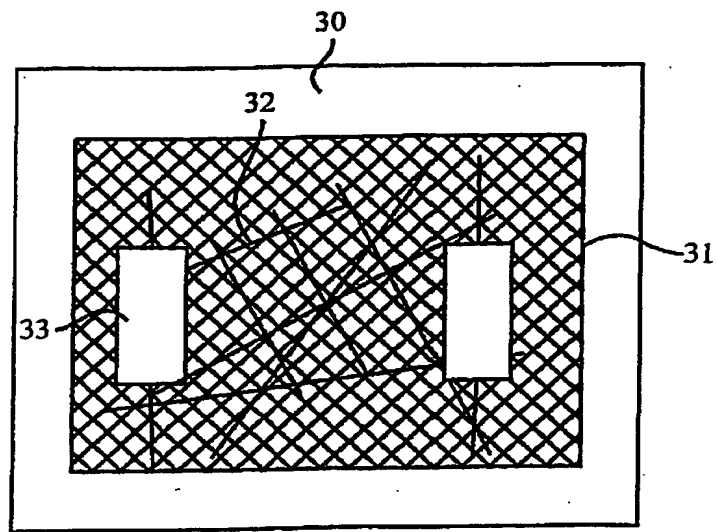
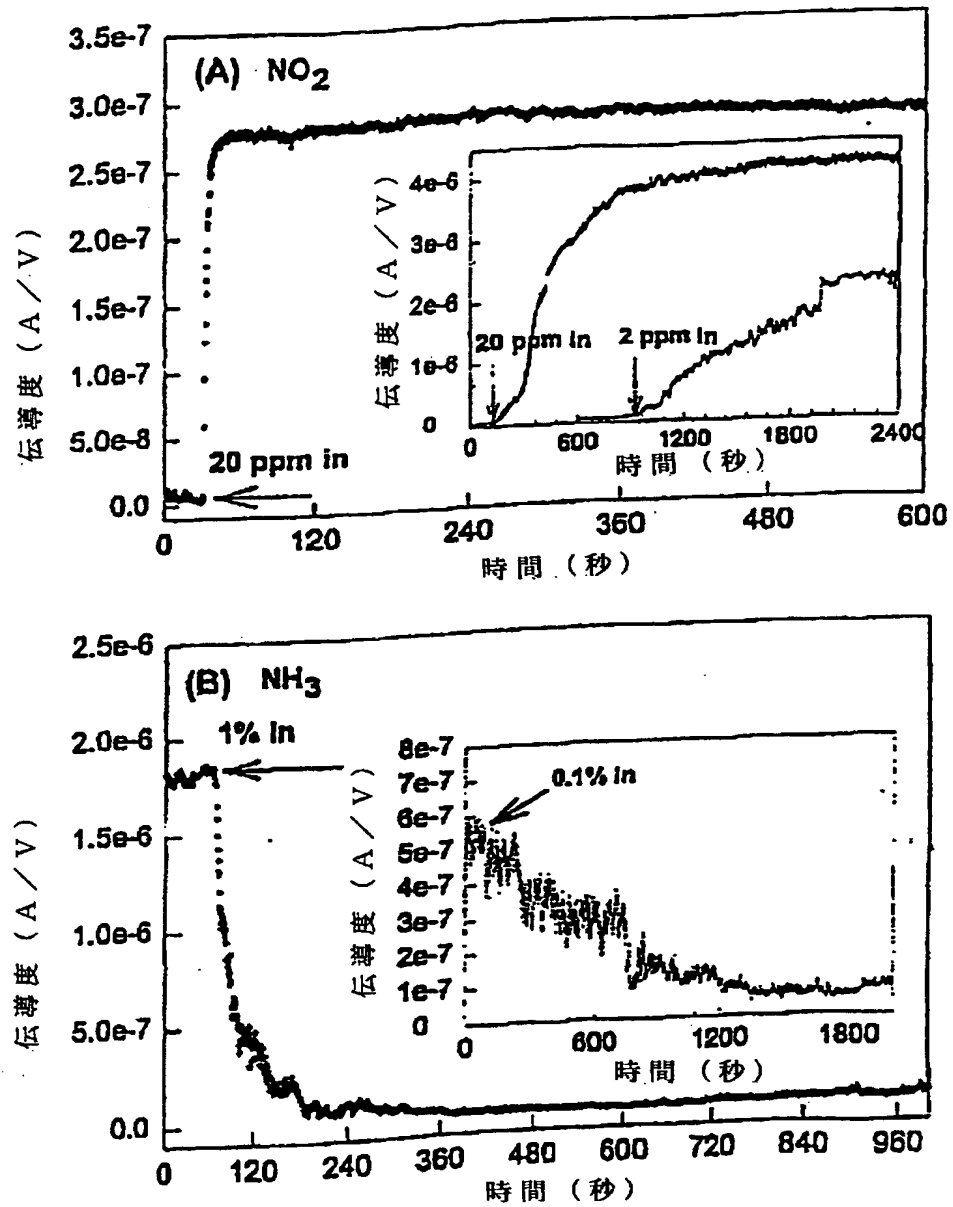


Fig. 3A

【図3B】

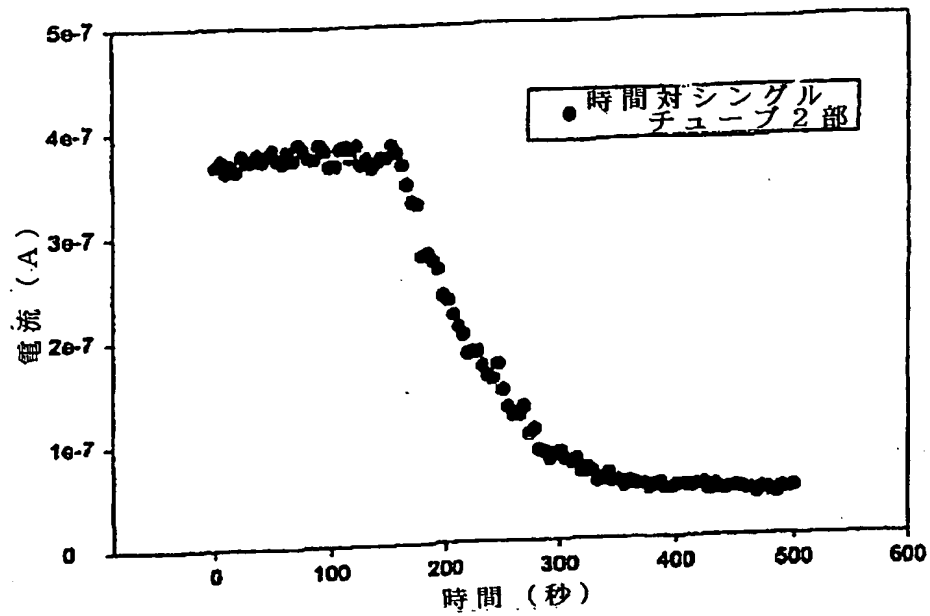
*Fig. 3B*

【図4】

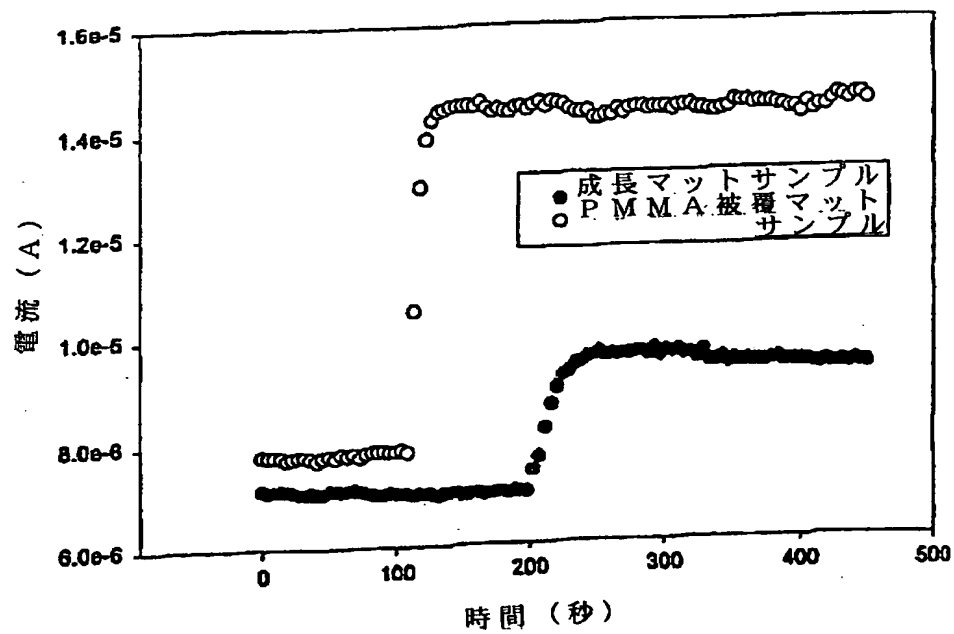


【図5】

Au修飾シングルチューブを用いたチオール蒸気の検出

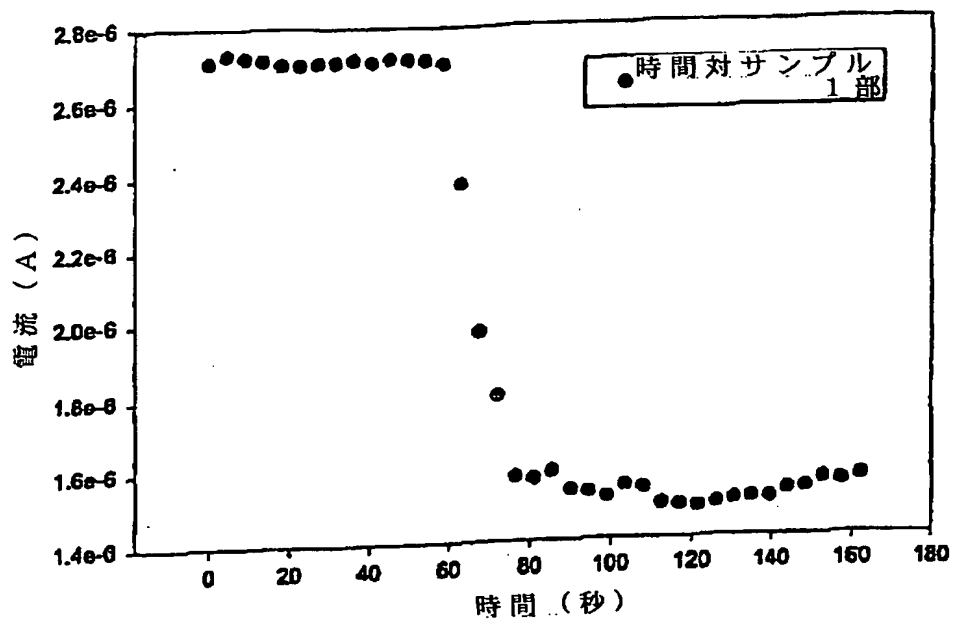


【図6】

NO₂ 検出 (2 ppm)

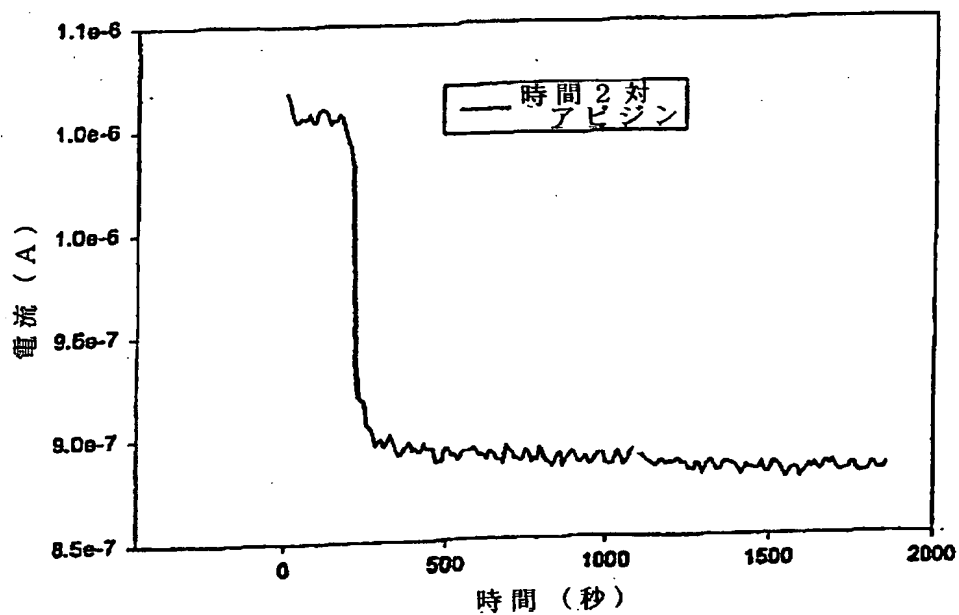
【図7A】

Au修飾マツトサンプルを用いたチオール蒸気の検出

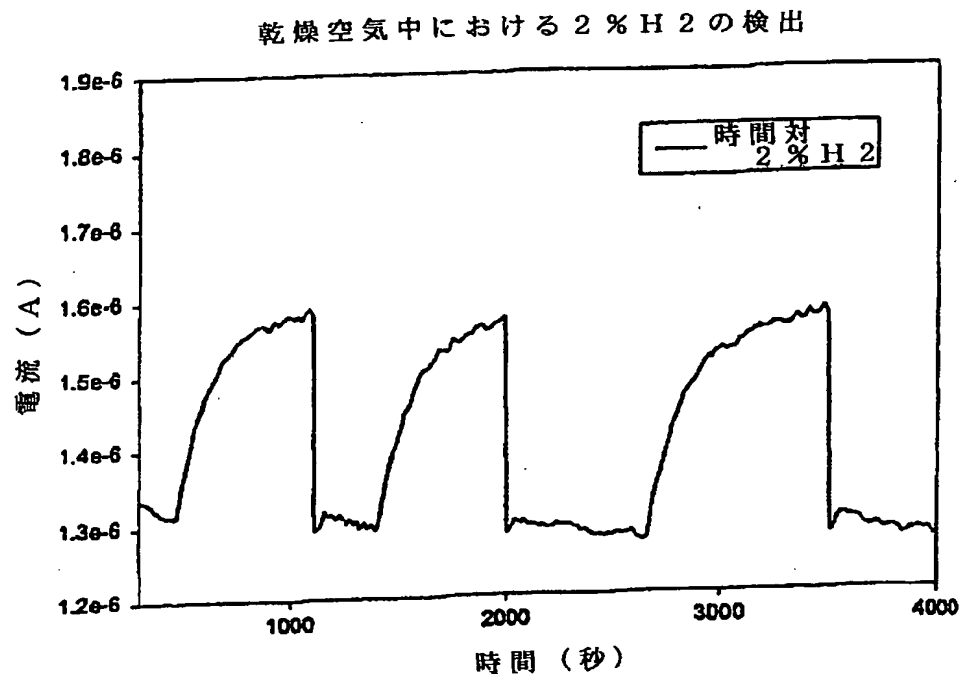


【図7B】

アピジンの検出



【図8】



【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. application No.
PCT/US00/42186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : G01N 27/12 US CL : 422/82.02, 90, 98; 436/151 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 422/82.02, 90, 98; 436/151 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST, CAS search terms: nanotubes, electrodes, sensor		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,334,351 A (HEINZE et al) 02 August 1994, entire document.	1-79
Y	US 5,866,434 A (MASSEY et al) 02 February 1999, entire document.	1-79
A	US 5,726,524 A (DEBE) 10 March 1998, entire document.	1-79
A	US 5,872,422 A (XU et al) 16 February 1999, entire document.	1-79
A	Dagani, "Much Ado About Nanotubes", C & E News, 11 January 1999, pages 31-34.	1-79
A	DAI et al., "Nanotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Microscopy", Nature, Vol. 384, 14 November 1996, pages 147-150.	1-79
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 MAY 2001		Date of mailing of the international search report 17 MAY 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer JEFFREY R. SNAY Telephone No. (703) 308-0661

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
		G 0 1 N 27/30	3 0 1 U
(72)発明者	コン、 ジン		
	アメリカ合衆国 94062 カルフォルニア		
	州 メンロー パーク アpartment		
	5 ロウブル アヴェニュー 879		
Fターム (参考)	2G046 AA05 AA10 AA11 AA13 AA34		
	BA01 BA04 BA09 BB02 BB04		
	BC05 FB00 FC07 FE00 FE03		
	FE09 FE12 FE22 FE25 FE35		
	FE38 FE48		
	2G060 AB03 AB07 AB08 AB10 AC10		
	AE17 AE19 AF07 AF08 AG10		
	AG15 BA07 BB09 BB16 BB18		
	DA02 DA14 HC07 HC18 JA01		
	JA06		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.